

URZĄD PATENTOWY



C07c 47/20

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 33436

Kl. 12 o, 7/03

Les Usines de Melle
(Melle, Deux-Sèvres, Francja)

Sposób wytwarzania aldehydów nienasyconych

Zgłoszono 14 lutego 1941 r.

Udzielono 17 kwietnia 1948 r.

Pierwszeństwo: 6 marca 1940 r. (Francja).

Wiadomo, że aldehyd octowy można kondensować w roztworze wodnym za pomocą ługu, a następnie otrzymany w ten sposób aldol, nie wyosobniając go, odwadniać bezpośrednio na aldehyd krotonowy doprowadzając jedynie do wrzenia wodny roztwór aldolu w obecności mocnego kwasu, np. fosforowego, przy czym aldehyd krotonowy, w miarę jego powstawania, oddestylowuje się, w postaci mieszaniny azeotropowej: woda-aldehyd krotonowy, wrzącej w temperaturze 85° C.

Kondensację aldehydu wykonywa się zwykle okresowo w kadzi, zaopatrzonej w mieszadło i chłodzonej albo z zewnątrz, albo też lepiej za pomocą wężownicy, umieszczonej w kadzi.

W praktyce przemysłowej, gdzie się ma częstokroć do przeróbki porcje aldehydu, sięgające kilku ton, sposób powyższy nastrocza znaczne niedogodności, ponieważ zastosowane środki chłodzące nie są zdolne w tym przypadku do pochłonięcia ciepła, wywiązanego podczas nagłej reakcji, która jest wysoce egzotermiczna.

Usiłowano bez większego powodzenia usunąć tę trudność, zmniejszając umyślnie szybkość reakcji bądź to przez stopniowe i ostrożne dodawanie alkaliów, bądź też stosując katalizatory mniej energiczne.

Przedmiotem wynalazku jest sposób, pozwalający na znaczne przyspieszenie zarówno samej kondensacji aldehydu, jak i późniejszego odwadniania aldolu i otrzy-

mywanie aldehydu krotonowego z wydajnością prawie teoretyczną w stosunku do zużytego aldehydu. Sposobem według wynalazku można również w razie potrzeby prowadzić reakcję w sposób ciągły.

Sposób polega przede wszystkim na tym, że kondensację aldehydu prowadzi się nie w kadzi chłodzonej z zewnątrz lub od wewnątrz i zaopatrzonej w mieszadło, lecz w wymienniaczu ciepła znanego typu, działającym na zasadzie przeciwprądu i umożliwiającym wymianę ciepła na wielką skalę między mieszaniną reakcyjną i środkiem chłodzącym.

Najodpowiedniejszym wymienniczem ciepła jest wymiennicz znany w przemyśle pod nazwą wymiennicza płytowego. Wiadomo, że taki wymiennicz składa się z pewnej liczby płyt metalowych, przyłączonych poziomo lub pionowo do odpowiedniej podstawy. Każda płyta posiada na obu swych powierzchniach wypukłe występy, które zmuszają płyn, wprowadzany w jednym z rogów płyty, do przepływu po jej powierzchni po drodze możliwie dłuższej, zanim zdoła on wypłynąć w przeciwnym rogu płyty. Ciecz, przeznaczoną do oziębiania, prowadzi się po jednej stronie płyty, a środek chłodzący krąży po drugiej stronie płyty, lecz w kierunku przeciwnym. W ten sposób osiąga się doskonałą wymianę ciepła.

Do mieszaniny wody i aldehydu, wprowadzonej do takiego wymiennicza, dodaje się podczas jej przepływu potrzebną ilość ługu w celu spowodowania reakcji aldolowej. W uzyskanym roztworze aldolowym, zawierającym aldehyd i aldol w stanie równowagi doprowadza się za pomocą odpowiedniego kwasu p_H do wartości od 2 do 6 a po usunięciu aldehydu niezmiennego, przeprowadza się odwadnianie pod niewielkim ciśnieniem do 5 atm. Stwierdzono, że ciśnienie znacznie przyspiesza odwadnianie aldolu, pozwalając otrzymać doskonałe wydajności. Na przykład

pod ciśnieniem 1,5 atm. szybkość odwadniania zwiększa się trzykrotnie w porównaniu z szybkością tejże reakcji, prowadzonej pod ciśnieniem zwykłym; szybkość ta wzrasta sześciokrotnie pod ciśnieniem 2 atm. i dziewięciokrotnie pod ciśnieniem 3 atm. Na rysunku podano przykłady urządzeń do wykonywania sposobu według wynalazku.

Fig. 1 przedstawia schematycznie całkowite urządzenie działające w sposób ciągły, a fig. 2 — schematycznie urządzenie do wykonywania reakcji aldolowej, pracujące okresowo.

Wodę i aldehyd ze zbiorników 1 i 2 (fig. 1) miesza się w odpowiednim stosunku przed wprowadzeniem ich przewodem 3 do wymiennicza płytowego E. Wymiennicz ten przedstawiono schematycznie w postaci zespołu pięciu elementów, z których każdy składa się z czterech płyt pracujących równolegle. Dla uproszczenia nie przedstawiono samych płyt, a tylko kierunki przepływu przeciwprądowego mieszaniny woda-aldehyd z jednej strony (liniami grubymi) oraz środka chłodzącego z drugiej strony (liniami cienkimi); środek chłodzący dopływa do wymiennicza ciepła w miejscu 4 i uchodzi zeń na drugim końcu w miejscu 5; widoczne jest od razu, że każda z obu cieczy przepływa kolejno przez 5 elementów wymiennicza w kierunkach przeciwnych względem siebie.

Na drodze przepływu przez wymiennicz dodaje się do wodnego roztworu aldehydu ilość ługu sodowego, potrzebną do spowodowania reakcji aldolowej. Ług ze zbiornika 6 doprowadza się przewodami 7, 8, 9, 10, zaopatrzonymi w kurki, do kilku punktów przepływu, tak, żeby kondensacja aldehydu była zakończona w chwili, gdy ciecz opuszcza aparat. Pierwszą porcję ługu sodowego (przewód 7) wprowadza się w punkcie, gdzie ciepło, wywiązane początkowo na skutek zmieszania się wody z aldehydem, zostało już po-

chłonięte i gdzie wobec tego wodny roztwór aldehydu jest już zimny.

Do mieszaniny, w której aldol i aldehyd znajdują się w równowadze, uchodzącej z wymiennicza ciepła w miejscu 11, doprowadza się ze zbiornika 12 przewodem 13 kwas, w ilości takiej, aby nie tylko ją zobojętnić, lecz także aby doprowadzić w niej p_H do wartości od 2 do 6. Po zhomogenizowaniu w mieszalniku 14 zakwaszoną mieszaninę prowadzi się przewodem 15 do środkowej części kolumny 16, ogrzewanej u podstawy węzownicą 17. U wierzchołka tej kolumny przewodem 18 uchodzi niezmienny aldehyd, który po skropleniu w chłodnicy 19 jest częściowo zawracany przewodem 20 do kolumny, a częściowo odprowadzany do zbiornika 2 przewodem 21.

U podstawy kolumny 16 spływa kwaśny, wodny roztwór aldolu, uwolniony od aldehydu, lecz zawierający już nieco odpowiedniego aldehydu nienasyconego. Roztwór ten przewodem 22 za pośrednictwem pompy 23 prowadzi się do kolumny 24, ogrzewanej u podstawy węzownicą 25 i pracującej pod niewielkim ciśnieniem. Dzięki temu aldehyd nienasycony tworzy się z dużą szybkością i jest natychmiast porywany przez parę wodną w postaci mieszaniny azeotropowej, która po skropleniu w chłodnicy 26 spływa przewodem 27 do odstojnika 28, gdzie rozdziela się na dwie warstwy. Warstwę górną, złożoną z wodnego roztworu nienasyconego aldehydu, odciąga się przewodem 29 i następnie destyluje w ostatniej kolumnie (nie uwidocznionej na rysunku) w celu otrzymania produktu bezwodnego, dolną zaś warstwę wodną odprowadza się z powrotem w całości przewodem 30 do wierzchołka kolumny 24. U podstawy tej kolumny spływa przewodem 31 roztwór wodny, pozbawiony wszelkich produktów cennych i zawierający jedynie sól, powstałą z użytego ługu i dodanego kwasu.

Wyloty aparatu są połączone z komorą C, która jest połączona z butlą B gazu obojętnego (azotu) pod ciśnieniem. Zawory S1 i S2 pozwalają dowolnie regulować ciśnienie.

Przykład wytwarzania aldehydu krotonowego.

Przez wymiennicz ciepła E przeprowadza się w ciągu godziny 250 kg aldehydu octowego i 250 kg wody. Ilość ciepła, wywiązanego wskutek zmieszania się tych składników, wynosi około 15.000 kal i jest z łatwością pochłaniana przez pierwsze elementy wymiennicza.

Na drodze przepływu mieszaniny w czterech różnych punktach wprowadza się pewną ilość 10% ługu sodowego, dostateczną do doprowadzenia w cieczy reakcyjnej p_H do 9. Ilość wodorotlenku sodowego, jaką należy dodać w tym celu, waha się nieco, zależnie od czystości wody i aldehydu octowego, użytych do reakcji. Na ogół wynosi ona około 750 g NaOH czyli 7,5 litra 10% wodorotlenku sodowego.

Reakcja wytwarzania aldolu wywiązuje 30.000 kal. Do wymiennicza ciepła w miejscu 4 wprowadza się wodę chłodzącą o temperaturze 15° C w ilości takiej, aby temperatura cieczy w aparacie nie przeżyła znacznie 30° C.

Mieszanina, uchodząca z wymiennicza, zawiera jeszcze 45% początkowego aldehydu octowego, reszta skondensowała się na aldol. Do mieszaniny tej dodaje się ilość kwasu siarkowego, dostateczną do jej zobojętnienia oraz obniżenia jej wartości p_H do 4, czyli łącznie 1.200 g H_2SO_4 . Następnie mieszaninę uwalnia się od aldehydu octowego w kolumnie 16 i roztwór aldolowy prowadzi do kolumny 24, pracującej pod ciśnieniem 3 atm. U podstawy tej kolumny spływa roztwór wodny siarczanu sodowego, który się odrzuca.

Przewodem 29 odciąga się wodny roztwór aldehydu krotonowego, w ilości odpowiadającej 109 kg produktu czystego.

Wydajność osiąga 98% teoretycznej.

Pomimo, że proces ciągły, opisany powyżej, jest korzystniejszy, to jednak w zakresie wynalazku wchodzi również prowadzenie reakcji aldolowej sposobem okresowym, co w praktyce może dawać pewne korzyści, zwłaszcza jeśli idzie o wyzyskanie aparatury już istniejącej.

Na fig. 2 uwidoczniono schematycznie urządzenie do przeprowadzenia takiej okresowej reakcji.

Do kadzi 32 wprowadza się ze zbiorników 1 i 2 odpowiednie ilości wody i aldehydu. Dno kadzi jest połączone przewodem 3 z pompą 33, która wprowadza ciecz w obieg przez wymiennicz *E*, z którego oziębiona ciecz przewodem 11 dostaje się z powrotem do kadzi 32.

Pompę 33 puszcza się w ruch od początku załadowywania kadzi, tak żeby natychmiast odprowadzać ciepło wywiązujące się podczas wytwarzania mieszaniny. Z chwilą, gdy kadź 32 zostanie załadowana, zamyka się kurki zbiorników 1 i 2 i przewodem 35 zasysa się za pomocą pompy ług sodowy ze zbiornika 6, przy czym doprowadzanie ługu reguluje się kurkiem 6'. Rozumie się, że zamiast doprowadzać ług przy wpuście do wymiennicza, jak to uwidoczniono na fig. 2, można go również wprowadzać między pierwszym i drugim elementem wymiennicza.

Dzięki obiegowi spowodowanemu przez pompę 33 między wymienniczem *E* a kadzią 32, ciepło wywiązywane podczas reakcji, jest pochłaniane z łatwością.

Gdyby jednak stwierdzono, że temperatura cieczy wzrasta, to można temu łatwo zapobiec, zmieniając albo szybkość krążenia cieczy, albo ilość wody chłodzącej w wymienniczu. Gdy mieszanina, zawarta w kadzi 32, wykaże skład, odpowiadający stanowi równowagi aldol-aldehyd, co wymaga około 2 — 3 godzin (dawniej 12 — 18 godzin w warunkach najkorzystniej-

szych) zamyka się kurek 34 i otwiera kurek 36a, przy czym pompa 33 działa w dalszym ciągu. Ciecz z kadzi wznosi się wtedy przewodem 36 do zbiornika 14, gdzie zostaje zakwaszona, a następnie przewodem 15 odpływa do zespołu kolumn, opisanego poprzednio, w celu przekształcenia w aldehyd nienasycony.

W sposobie postępowania oraz w aparacie według wynalazku można wprowadzić pewne zmiany szczegółów.

Można np. zamiast wymiennicza płytowego, stosować inne wymiennicze, przy czym jednak wielkość przerobu w danym aparacie, a w pewnym stopniu także i wydajność uzależnione są od sprawności wymiennicza.

Można również destylację w kolumnie 16 prowadzić korzystnie pod niewielkim ciśnieniem, co umożliwia zastosowanie mniejszych chłodziń.

Jako katalizatory reakcji aldolowej można oprócz wodorotlenku sodowego stosować inne znane środki kondensujące, jak ług potasowy, wodorotlenek wapnia lub baru albo węglany potasowców.

Sposób według wynalazku nadaje się również do przeróbki homologów aldehydu octowego. Pozwala on np. przetwarzać aldehyd masłowy w α -etylo β -propyloakroleinę z wydajnościami praktycznie ilościowymi.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania aldehydów nienasyconych przez kondensację aldehydu nasyconego w roztworze wodnym za pomocą alkaliów i odwadnianie wytworzonego aldolu w obecności mocnego kwasu, znamienny tym, że kondensację aldehydu na aldol wykonywa się w przeciwnym kierunku wymienniczu ciepła o dużej sprawności, wytworzoną mieszaninę aldolową zakwasza się do p_H od 2 do

- 6, oddestylowuje się niezmieniony aldehyd i odwadnia aldol przez destylację pod ciśnieniem, przy czym odpro-
wadza się aldehyd nienasycony w miarę
jego powstawania w postaci mieszaniny
azeotropowej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamien-
ny tym, że środek kondensujący dodaje się do
wodnego roztworu aldehydu w kilku
punktach wymiennicza.
3. Sposób według zastrz. 1, 2 znamien-
ny tym, że destylację aldehydu niezmie-

nionego wykonywa się pod niewielkim
ciśnieniem.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamien-
ny tym, że aldol odwadnia się pod ci-
śnieniem do 5 atm.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamien-
ny tym, że proces przeprowadza się
w sposób ciągły.

Les Usines de Melle

Zastępca: inż. W. Suchowiak
rzecznik patentowy

Fig. 1.

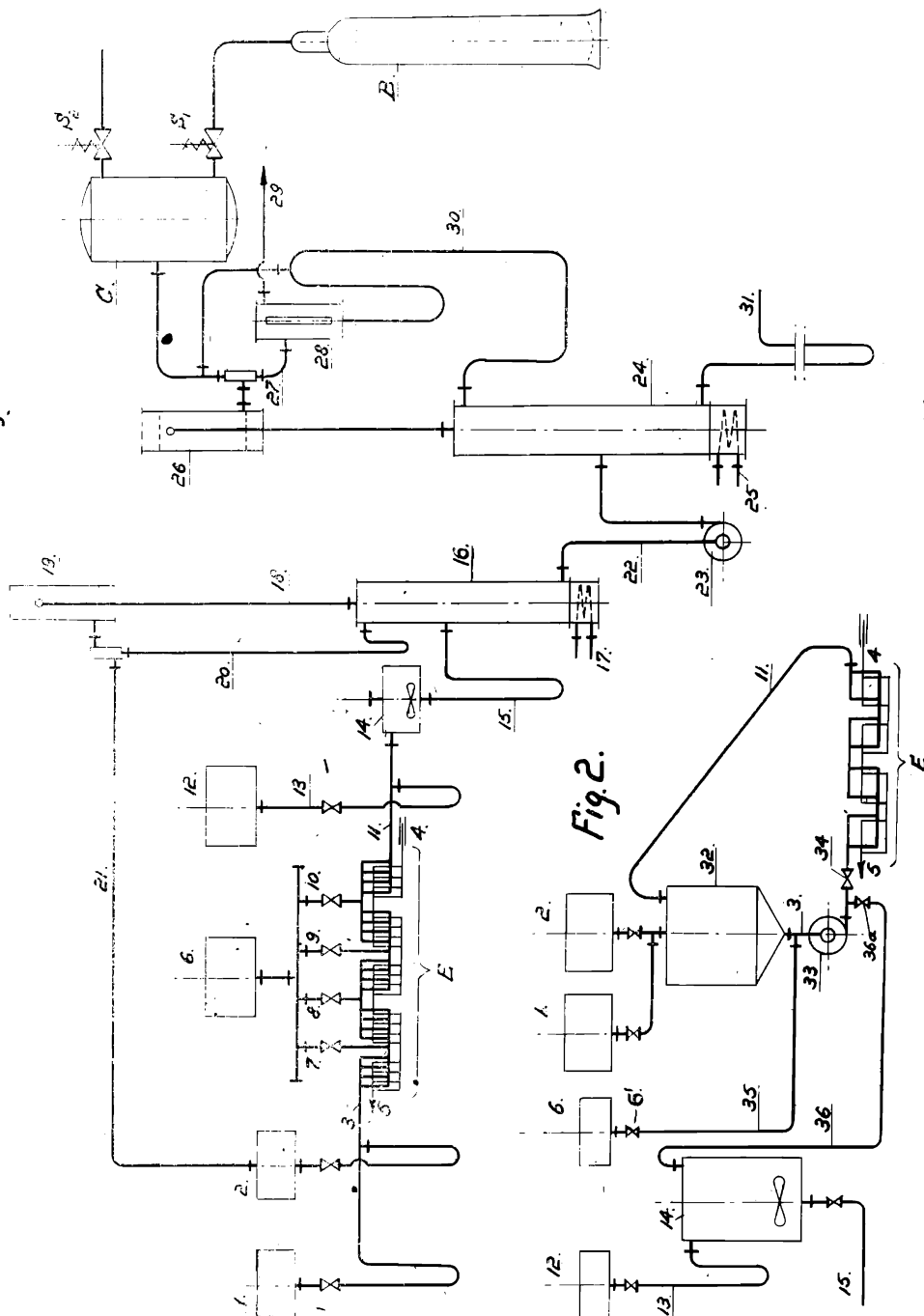


Fig. 2.

